

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-039954

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C07D249/18
 A01N 43/647
 A01N 43/707
 A01N 43/713
 A01N 43/76
 A01N 43/78
 A01N 43/824
 A01N 43/828
 C07D253/08
 C07D257/04
 C07D263/58
 C07D271/10
 C07D277/68
 C07D285/06
 C07D285/13
 C07D285/125

(21)Application number : 2000-024393

(71)Applicant : TOMONO AGRICA CO LTD

(22)Date of filing : 01.02.2000

(72)Inventor : KOIZUMI KAZUYA
 AOTO ISAMU
 TOMONO KOTARO

(30)Priority

Priority number : 11143981

Priority date : 24.05.1999

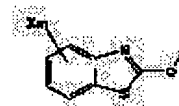
Priority country : JP

(54) HETEROCYCLIC DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound useful as an active ingredient of a pest controlling agent, especially as an agricultural and horticultural pest controlling agent.

SOLUTION: This compound is represented by the formula Het-R2 [Het is a benzoheterocyclic ring represented by formula I (X is a 1-6C alkyl, a halogen or the like; and (m) is 0-2) or the like; a heterocyclic ring or the like represented by formula II [R1 is H, a halogen, a (substituted)1-6C alkyl or the like] or the like; R2 is a group represented by formula III [R3 to R5 are each H, a halogen, a (substituted)1-6C alkyl, a (substituted)phenyl or the like; and (n) is 0-5] or the like], e.g. 1-(3-fluorophenyl-4-(2-butyryl)-5(4H)-tetrazolinone. The compound represented by the formula Het-R2 can be produced by a method, etc. for reacting, e.g. a 5-substituted tetrazol prepared from a compound represented by the formula R1-CN and a compound represented by the formula Me3Si-N3 with a compound represented by the formula



I



II



III



IV



V

R2-X' (X' is a leaving group such as a halogen) in the presence of a base (e.g. potassium carbonate) in a solvent and providing compounds represented by formulae IV and V.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-39954
(P2001-39954A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)	
C 0 7 D 249/18	5 0 1	C 0 7 D 249/18	5 0 1	4 C 0 3 3
A 0 1 N 43/647		A 0 1 N 43/647		4 C 0 3 6
43/707		43/707		4 C 0 5 6
43/713		43/713		4 H 0 1 1
43/76	1 0 1	43/76	1 0 1	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 24 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2000-24393 (P2000-24393)

(22) 出願日 平成12年2月1日 (2000.2.1)

(31) 優先権主張番号 特願平11-143981

(32) 優先日 平成11年5月24日 (1999.5.24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 391003255

株式会社トモノアグリカ

静岡県静岡市春日2丁目12番25号

(72) 発明者 小泉 和也

静岡県島田市大柳290 株式会社トモノア
グリカ化学研究所内

(72) 発明者 青砥 勇

静岡県島田市大柳276 株式会社トモノア
グリカ生物研究所内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘテロ環誘導体

(57) 【要約】

【課題】 新規な化合物およびその塩およびそれを有効成分として含有する有害生物防除剤を提供する。

【解決手段】 一般式 (I)

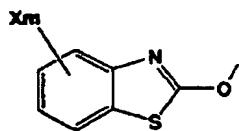
H e t - R ₂ (I)

〔式中、R¹及びR²は明細書で定義されたとおりである。〕で表される含窒素ヘテロ環化合物およびその塩及び有害生物防除剤。

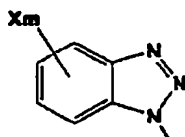
(2)

【特許請求の範囲】

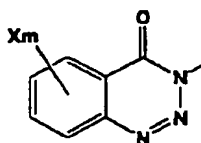
【請求項1】下記式(I)

Het-R₂ (I)

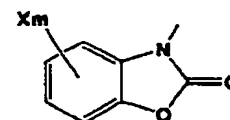
(II)



(III)



(IV)

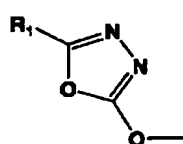


(V)

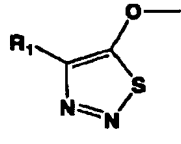
{式中XはC₁~C₆アルキル基、ハロゲン原子、C₁~C₆アルコキシ基、C₁~C₆ハロアルキル基を示す。mは0、1または2を示す。}を示すか、或いは、下記の※

※一般式(VI)~(XX)15種の5員又は6員(式XXIが6員環なので)ヘテロ環基のいずれか:

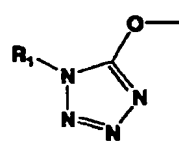
【化2】



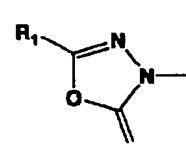
(VI)



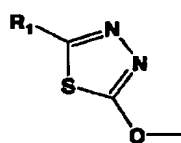
(VII)



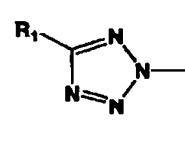
(VIII)



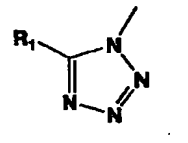
(IX)



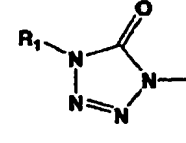
(X)



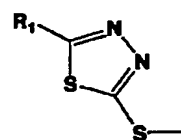
(XI)



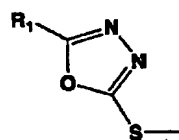
(XII)



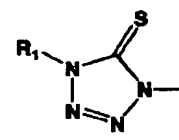
(XIII)



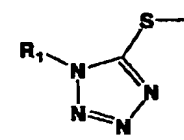
(XIV)



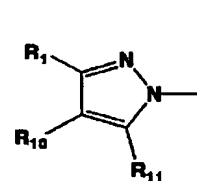
(XV)



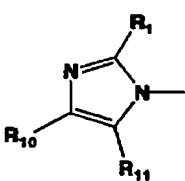
(XVI)



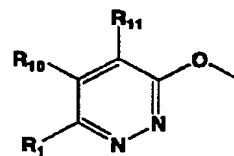
(XVII)



(XVIII)



(XIX)

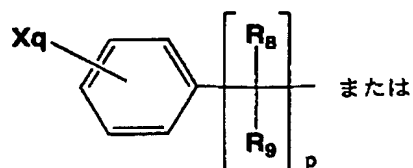


(XX)

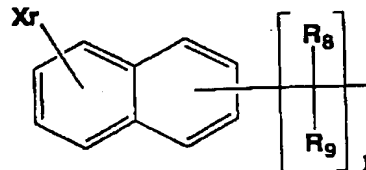
{式中、R₁、R₁₀及びR₁₁は、同一又は異なって水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいC₁~C₆アルキル基、置換されていてもよいC₂~C₆アルケニル基

又は置換されていてもよいC₂~C₆アルキニル基を示すか、或いは下記式(XXI)又は(XXII):

【化3】



(XXI)

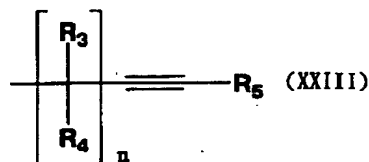


(XXII)

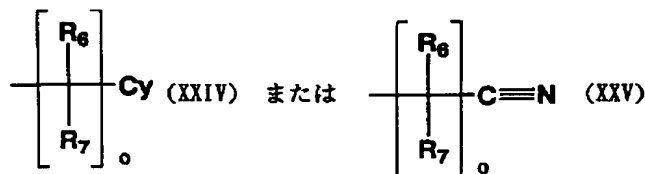
(3)

3
 (式中、 R_3 及び R_4 は、独立に水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい $C_1\sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルケニル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルキニル基、置換されていてもよいフェニル基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、 p は0～5の整数を示し、 q は0～5の整数を示し、 r は0～5の整数を示す。 X は前記に定義されたとおりである。)で表される基を示す。 R_2 は下記式(XXIII)

【化4】



10



{式中、 R_6 及び R_7 は、独立に水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい $C_1\sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルケニル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルキニル基、置換されていてもよいフェニル基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。 o は0～5の整数を示す。 Cy は、メチル、エチル及びプロピルからなる群から選ばれる1～3個の基で置換されていてもよく且つ3～7員環であって環の中に

N 、 S 、 O からなる群から選ばれる1又は2のヘテロ原子を含んでいてもよい基を表す。}で表される基を示す。}で表される含窒素ヘテロ環化合物又はその塩。

【請求項2】請求項1に記載の化合物又はその塩を有効成分とする有害生物防除剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な含窒素ヘテロ環化合物またはその塩並びにそれらを有効成分として含有する有害生物防除剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、有害生物防除剤としては、例えば特開平9-157259号公報に記載されるオキサジアゾリン誘導体が知られている。

【0003】しかしながら、さらに強力な有害生物防除

4
 {式中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、独立に水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい $C_1\sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルケニル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルキニル基、置換されていてもよいフェニル基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、 n は0～5の整数を示す。}で表される基、または下記式(XXIV)又は(XXV)

【化5】

剤が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、強力な有害生物防除活性を有する新規化合物及びその塩を提供することを目的とする。

【0005】また、本発明は、有害生物防除剤を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく、新規の化合物について鋭意研究した結果、一般式(I)で表される本発明化合物が、有害生物防除剤として、公知化合物よりも強力な活性を有することを見出した。

【0007】本発明は、下記の化合物およびその塩並びにそれらを有効成分として含有する有害生物防除剤を提供するものである。

項1. 下記式(I)

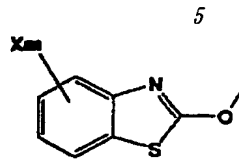
40 $\text{Het}-R_2 \quad (\text{I})$

{式中、「Het」は、下記の一般式(II)～(V)の4種のベンゾヘテロ環基のいずれか；

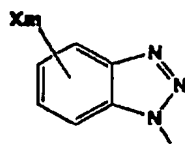
【0008】

【化6】

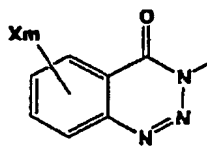
(4)



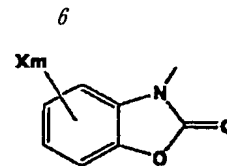
(II)



(III)



(IV)



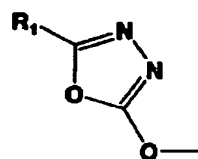
(V)

【0009】 {式中XはC₁~C₆アルキル基、ハロゲン原子、C₁~C₆アルコキシ基、C₁~C₆ハロアルキル基を示す。mは0、1または2を示す。} を示すか、或いは、下記の一般式 (VI) ~ (XX) 15種の5員又は6員へ*

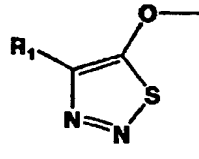
* テロ環基のいずれか：

【0010】

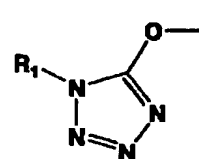
【化7】



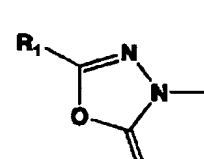
(VI)



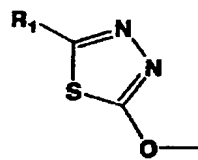
(VII)



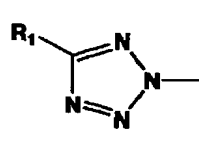
(VIII)



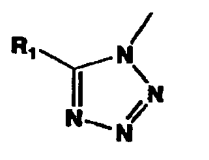
(IX)



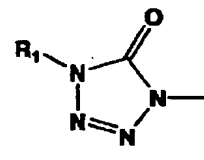
(X)



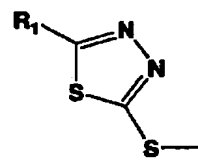
(XI)



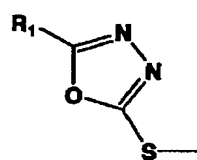
(XII)



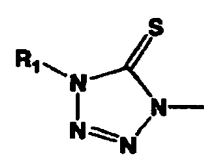
(XIII)



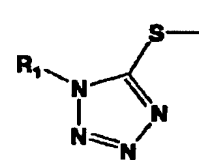
(XIV)



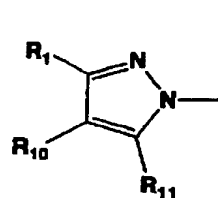
(XV)



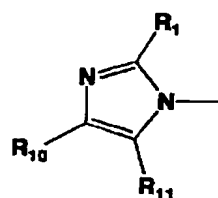
(XVI)



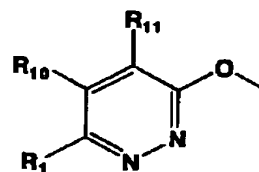
(XVII)



(XVIII)



(XIX)



(XX)

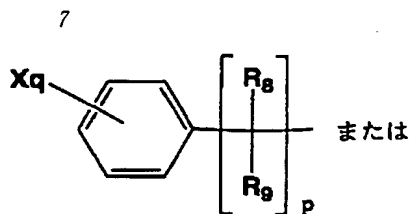
【0011】 {式中、R₁、R₁₀及びR₁₁は、同一又は異なって水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいC₁~C₆アルキル基、置換されていてもよいC₂~C₆アルケニル基又は置換されていてもよいC₂~C₆アルキ

ニル基を示すか、或いは下記式 (XXI) 又は (XXII)：

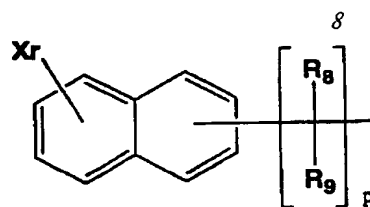
【0012】

【化8】

(5)



(XXI)



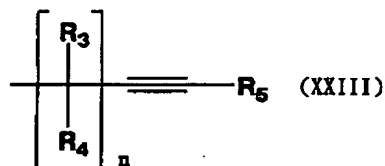
(XXII)

【0013】(式中、 R_8 及び R_9 は、独立に水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい $C_1\sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルケニル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルキニル基、置換されていてもよいフェニル基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、 p は0～5の整数を示し、 q は0～5の整数を示し、 r は0～5の整数を示す。 X は前記に定義されたとおりである。)で表される基を示す。

【0014】 R_2 は下記式(XXIII)

【0015】

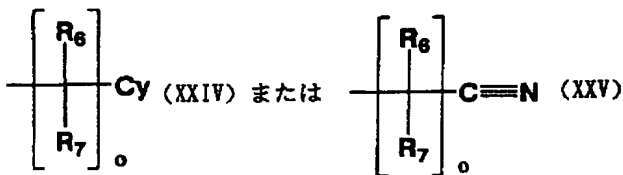
【化9】



【0016】(式中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、独立に水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい $C_1\sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルケニル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルキニル基、置換されていてもよいフェニル基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、 n は0～5の整数を示す。)で表される基、または下記式(XXIV)又は(XXV)

【0017】

【化10】



【0018】(式中、 R_6 及び R_7 は、独立に水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい $C_1\sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルケニル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルキニル基、置換されていてもよいフェニル基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。 o は0～5の整数を示す。 Cy は、メチル、エチル及びプロピルからなる群から選ばれる1～3個の基で置換されていてもよく且つ3～7員環であって環の中にN、S、Oからなる群から選ばれる1又は2のヘテロ原子を含んでいてもよい基を表す。)で表される

基を示す。)で表される含窒素ヘテロ環化合物又はその塩。

項2. 項1に記載の化合物又はその塩を有効成分とする有害生物防除剤。

【0019】

【発明の実施の形態】前記一般式(I)の化合物において： $C_1\sim C_6$ アルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの直鎖または分枝を有する $C_1\sim C_6$ アルキル基が挙げられる。

【0020】 $C_2\sim C_6$ アルキニル基としては、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、3-ブチニル、1-ペンチニル、2-ペンチニル、3-ペンチニル、4-ペンチニル、1-ヘキシニル、2-ヘキシニル、3-ヘキシニル、4-ヘキシニル、5-ヘキシニルなどの炭素数2～6のアルキニル基が挙げられる。好ましい $C_2\sim C_6$ アルキニル基は、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル(プロパルギル)基、1-メチル-2-プロピニル基、1,1-ジメチル-2-プロピニル基、1-エチル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、2-ヘキシニル基、3-ヘキシニル基等が挙げられる。

【0021】アラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基等の $C_7\sim C_{10}$ のアラルキル基が例示される。置換基を有するアラルキル基の置換基の数は、1または2個、特に1個である。

【0022】アラルキル基又はフェニル基の置換基としては、 $C_1\sim C_6$ アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、 $C_1\sim C_6$ アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基、低級アルカノイル基、 $C_1\sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_1\sim C_6$ ハロアルコキシ基が例示される。

【0023】置換されていてもよい $C_1\sim C_6$ アルキル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルケニル基、置換されていてもよい $C_2\sim C_6$ アルキニル基の置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

【0024】 $C_2\sim C_6$ アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、3-ブテニル基等が挙げられる。

【0025】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

(6)

9

【0026】 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシなどの直鎖または分枝を有するアルコキシ基が挙げられる。

【0027】アシルアミノ基としては、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチリルアミノ、ベンゾイルアミノなどの炭素数2~7の脂肪族または芳香族のアシルアミノ基が挙げられる。

【0028】低級アルカノイル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基などの炭素数2~5個のアルカノイル基が挙げられる。

【0029】 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基としては、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、1-フルオロエチル、2-フルオロエチル、1,1-ジフルオロエチル、1,2-ジフルオロエチル、2,2-ジフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、1,2,2-トリフルオロエチル、1,1,2-トリフルオロエチル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル、1,3,3,3-テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、1-フルオロプロピル、2-フルオロプロピル、3-フルオロプロピル、1,1-ジフルオロプロピル、1,2-ジフルオロプロピル、1,3-ジフルオロプロピル、2,2-ジフルオロプロピル、2,3-ジフルオロプロピル、3,3-ジフルオロプロピル、1,1,2-トリフルオロプロピル、1,1,3-トリフルオロプロピル、1,2,2-トリフルオロプロピル、1,2,3-トリフルオロプロピル、1,3,3-トリフルオロプロピル、2,2,3-トリフルオロプロピル、2,3,3-トリフルオロプロピル、2,3,3,3-テトラフルオロプロピル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、1,1,3,3-テトラフルオロプロピル、1,1,2,2-テトラフルオロプロピル、1,1,2,3-テトラフルオロプロピル、1,1,3,3-テトラフルオロプロピル、1,1,2,3-テトラフルオロプロピル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロピル、1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロピル、1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロピル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル、ヘプタフルオロプロピル、1-フルオロプロパン-2-イル、2-フルオロプロパン-2-イル、3-フルオロプロパン-2-イル、1,1-ジフルオロプロパン-2-イル、1,2-ジフルオロプロパン-2-イル、

10

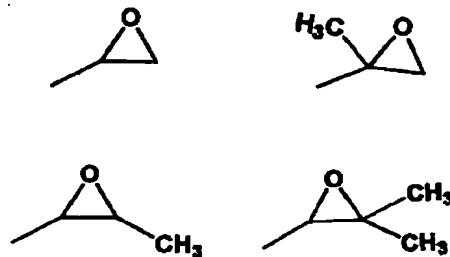
ル、1,3-ジフルオロプロパン-2-イル、1,1,1-トリフルオロプロパン-2-イル、1,1,2-トリフルオロプロパン-2-イル、1,2,3-トリフルオロプロパン-2-イル、1,1,3-トリフルオロプロパン-2-イル、1,1,1,2-テトラフルオロプロパン-2-イル、1,1,1,3-テトラフルオロプロパン-2-イル、1,1,2,3-テトラフルオロプロパン-2-イル、1,1,2,2-テトラフルオロプロパン-2-イル、1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン-2-イル、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン-2-イル、1,1,2,3,3-ペンタフルオロプロパン-2-イル、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル、ヘプタフルオロプロパン-2-イル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシルなどの、水素原子の少なくとも1個がハロゲン原子で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル基が挙げられる。

【0030】 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシ基としては、 $-O-(C_1 \sim C_6 \text{ハロアルキル基})$ が挙げられる($C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基は、前記に同じ)。

【0031】 C_y で表される「メチル、エチル及びプロピルからなる群から選ばれる1~3個の基で置換されていてもよく且つ3~7員環であって環の中にN、S、Oからなる群から選ばれる1又は2のヘテロ原子を含んでいてもよい基」としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラニル、ピロリジニル、ピペラジニル、モルホリノ、

【0032】

【化11】



【0033】などが挙げられる。

【0034】 m は0、1または2、好ましくは0または1である。

【0035】 n は0~5、好ましくは1~5、より好ましくは1~3である。

【0036】 o は0~5、好ましくは1~5、より好ましくは1~3である。

【0037】 p は0~5、好ましくは0~3である。

【0038】 q は0~5、好ましくは0~3である。

【0039】 r は0~5、好ましくは0~2である。

【0040】 X の例示を以下に示す。

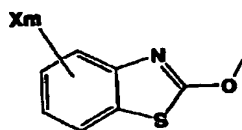
(7)

11

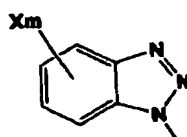
(1) 一般式(II)、(III)及び(V)のヘテロ環の置換基
Xの好ましい基の例示:

* 【0041】

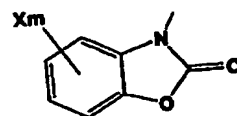
【化12】



(II)



(III)



(V)

【0042】 X=4-CH₃; 5-CH₃; 6-CH₃; 7-CH₃; 4-C₂H₅
5; 5-C₂H₅; 6-C₂H₅; 7-C₂H₅; 4-(t-C₄H₉); 5-(t-C₄H₉)
9; 6-(t-C₄H₉); 7-(t-C₄H₉); 4-F; 5-F; 6-F; 7-F; 4-
Cl; 5-Cl; 6-Cl; 7-Cl; 4-Br; 5-Br; 6-Br; 7-Br; 4-CH
3, 5-CH₃; 4-CH₃, 6-CH₃; 4-CH₃, 7-CH₃; 5-CH₃, 6-CH
3; 5-CH₃, 7-CH₃; 6-CH₃, 7-CH₃; 4-F, 5-F; 4-F, 6-
F; 4-F, 7-F; 5-F, 6-F; 5-F, 7-F; 6-F, 7-F; 4-Cl, 5-
Cl; 4-Cl, 6-Cl; 4-Cl, 7-Cl; 5-Cl, 6-Cl; 5-Cl, 7-Cl;
6-Cl, 7-Cl; 4-CH₃, 5-F; 5-CH₃, 4-F; 4-CH₃, 6-
F; 6-CH₃, 4-F; 4-CH₃, 7-F; 7-CH₃, 4-F; 5-CH₃, 6-
F; 6-CH₃, 5-F; 5-CH₃, 7-F; 7-CH₃, 5-F; 6-CH₃, 7-
F; 7-CH₃, 6-F.

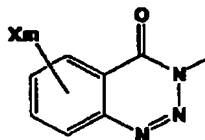
10

20

(2) 一般式(IV)のヘテロ環の置換基Xの好ましい基
の例示:

【0043】

【化13】



(IV)

【0044】 X=5-CH₃; 6-CH₃; 7-CH₃; 8-CH₃; 5-C₂H₅
5; 6-C₂H₅; 7-C₂H₅; 8-C₂H₅; 5-(t-C₄H₉); 6-(t-C₄H₉)
9; 7-(t-C₄H₉); 8-(t-C₄H₉); 5-F; 6-F; 7-F; 8-F; 5-
Cl; 6-Cl; 7-Cl; 8-Cl; 5-Br; 6-Br; 7-Br; 8-Br; 5-CH
3, 6-CH₃; 5-CH₃, 7-CH₃; 5-CH₃, 8-CH₃; 6-CH₃, 7-CH
3; 6-CH₃, 8-CH₃; 7-CH₃, 8-CH₃; 5-F, 6-F; 5-F, 7-
F; 5-F, 8-F; 6-F, 7-F; 6-F, 8-F; 7-F, 8-F; 5-Cl, 6-
Cl; 5-Cl, 7-Cl; 5-Cl, 8-Cl; 6-Cl, 7-Cl; 6-Cl, 8-Cl;
7-Cl, 8-Cl; 5-CH₃, 6-F; 6-CH₃, 5-F; 5-CH₃, 7-
F; 7-CH₃, 5-F; 5-CH₃, 8-F; 8-CH₃, 5-F; 6-CH₃, 7-
F; 7-CH₃, 6-F; 6-CH₃, 8-F; 8-CH₃, 6-F; 7-CH₃, 8-
F; 8-CH₃, 7-F.

30

40

【0046】

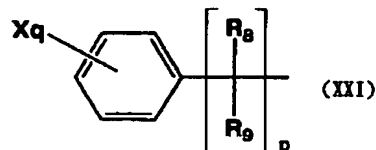
【化15】

(3) 一般式(XXI)で表されるR₁、R₁₀、R₁₁の好まし
い基の例示:

【0045】

【化14】

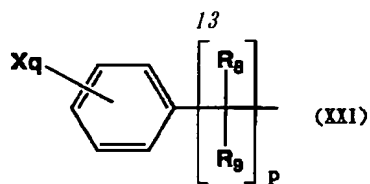
12



(XXI)

Xq	p	R8	R9
H	0	-	-
2-CH3	0	-	-
3-CH3	0	-	-
4-CH3	0	-	-
2-C2H5	0	-	-
3-C2H5	0	-	-
4-C2H5	0	-	-
2-(t-C4H9)	0	-	-
3-(t-C4H9)	0	-	-
4-(t-C4H9)	0	-	-
2-OCH3	0	-	-
3-OCH3	0	-	-
4-OCH3	0	-	-
2-OC2H5	0	-	-
3-OC2H5	0	-	-
4-OC2H5	0	-	-
2-OCH(OH)2	0	-	-
3-OCH(OH)2	0	-	-
4-OCH(OH)2	0	-	-
2-F	0	-	-
3-F	0	-	-
4-F	0	-	-
2-Cl	0	-	-
3-Cl	0	-	-
4-Cl	0	-	-
2-Br	0	-	-
3-Br	0	-	-
4-Br	0	-	-
2-CH3, 3-CH3	0	-	-
2-CH3, 4-CH3	0	-	-
2-CH3, 5-CH3	0	-	-
2-CH3, 6-CH3	0	-	-
3-CH3, 4-CH3	0	-	-
3-CH3, 5-CH3	0	-	-
2-F, 3-F	0	-	-
2-F, 4-F	0	-	-
2-F, 5-F	0	-	-
2-F, 6-F	0	-	-

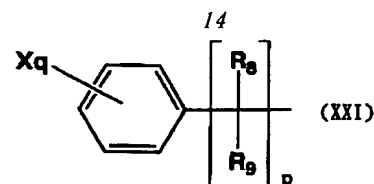
(8)



Xq	p	R8	R9
3-F, 4-F	0	-	-
3-F, 5-F	0	-	-
2-Cl, 3-Cl	0	-	-
2-Cl, 4-Cl	0	-	-
2-Cl, 5-Cl	0	-	-
2-Cl, 6-Cl	0	-	-
3-Cl, 4-Cl	0	-	-
3-Cl, 5-Cl	0	-	-
2-F, 3-Cl	0	-	-
2-F, 4-Cl	0	-	-
2-F, 5-Cl	0	-	-
2-F, 6-Cl	0	-	-
3-F, 2-Cl	0	-	-
3-F, 4-Cl	0	-	-
3-F, 5-Cl	0	-	-
4-F, 2-Cl	0	-	-
4-F, 3-Cl	0	-	-
2-OH3, 3-F	0	-	-
2-CH3, 4-F	0	-	-
2-CH3, 5-F	0	-	-
2-CH3, 6-F	0	-	-
2-F, 3-OH3	0	-	-
3-CH3, 4-F	0	-	-
3-CH3, 5-F	0	-	-
3-F, 4-OH3	0	-	-
2-F, 4-CH3	0	-	-
H	1	H	H
2-OH3	1	H	H
3-CH3	1	H	H
4-CH3	1	H	H
2-O2H5	1	H	H
3-O2H5	1	H	H
4-O2H5	1	H	H
2-(t-C4H9)	1	H	H
3-(t-C4H9)	1	H	H
4-(t-C4H9)	1	H	H

【0047】

【化16】

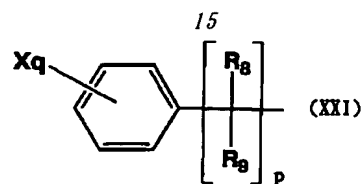


Xq	p	R8	R9
2-OCH3	1	H	H
3-OCH3	1	H	H
4-OCH3	1	H	H
2-OC2H5	1	H	H
3-OC2H5	1	H	H
4-OC2H5	1	H	H
2-OCH(OH3)2	1	H	H
3-OCH(OH3)2	1	H	H
4-OCH(OH3)2	1	H	H
2-F	1	H	H
3-F	1	H	H
4-F	1	H	H
2-Cl	1	H	H
3-Cl	1	H	H
4-Cl	1	H	H
2-Br	1	H	H
3-Br	1	H	H
4-Br	1	H	H
2-CH3, 3-OH3	1	H	H
2-CH3, 4-OH3	1	H	H
2-CH3, 5-OH3	1	H	H
2-CH3, 6-OH3	1	H	H
3-OH3, 4-OH3	1	H	H
3-OH3, 5-OH3	1	H	H
2-F, 3-F	1	H	H
2-F, 4-F	1	H	H
2-F, 5-F	1	H	H
2-F, 6-F	1	H	H
3-F, 4-F	1	H	H
3-F, 5-F	1	H	H
2-Cl, 3-Cl	1	H	H
2-Cl, 4-Cl	1	H	H
2-Cl, 5-Cl	1	H	H
2-Cl, 6-Cl	1	H	H
3-Cl, 4-Cl	1	H	H
3-Cl, 5-Cl	1	H	H

30 【0048】

【化17】

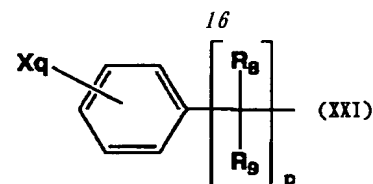
(9)



Xq	p	R8	R9
2-F, 3-Cl	1	H	H
2-F, 4-Cl	1	H	H
2-F, 5-Cl	1	H	H
2-F, 6-Cl	1	H	H
3-F, 2-Cl	1	H	H
3-F, 4-Cl	1	H	H
3-F, 5-Cl	1	H	H
4-F, 2-Cl	1	H	H
4-F, 3-Cl	1	H	H
2-CH3, 3-F	1	H	H
2-CH3, 4-F	1	H	H
2-CH3, 5-F	1	H	H
2-CH3, 6-F	1	H	H
2-F, 3-CH3	1	H	H
3-CH3, 4-F	1	H	H
3-CH3, 5-F	1	H	H
3-F, 4-CH3	1	H	H
2-F, 4-CH3	1	H	H
H	1	CH3	H
2-CH3	1	CH3	H
3-CH3	1	CH3	H
4-CH3	1	CH3	H
2-C2H5	1	CH3	H
3-C2H5	1	CH3	H
4-C2H5	1	CH3	H
2-(t-C4H9)	1	CH3	H
3-(t-C4H9)	1	CH3	H
4-(t-C4H9)	1	CH3	H
2-OCH3	1	CH3	H
3-OCH3	1	CH3	H
4-OCH3	1	CH3	H
2-OC2H5	1	CH3	H
3-OC2H5	1	CH3	H
4-OC2H5	1	CH3	H

【0049】

【化18】

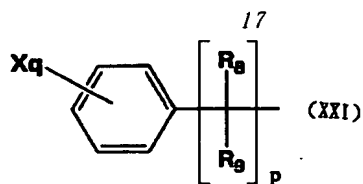


Xq	p	R8	R9
2-OCH(CH3)2	1	CH3	H
3-OCH(CH3)2	1	CH3	H
4-OCH(CH3)2	1	CH3	H
2-F	1	CH3	H
3-F	1	CH3	H
4-F	1	CH3	H
2-Cl	1	CH3	H
3-Cl	1	CH3	H
4-Cl	1	CH3	H
2-Br	1	CH3	H
3-Br	1	CH3	H
4-Br	1	CH3	H
2-CH3, 3-CH3	1	CH3	H
2-CH3, 4-CH3	1	CH3	H
2-CH3, 5-CH3	1	CH3	H
2-CH3, 6-CH3	1	CH3	H
3-CH3, 4-CH3	1	CH3	H
3-CH3, 5-CH3	1	CH3	H
2-F, 3-F	1	CH3	H
2-F, 4-F	1	CH3	H
2-F, 5-F	1	CH3	H
2-F, 6-F	1	CH3	H
3-F, 4-F	1	CH3	H
3-F, 5-F	1	CH3	H
2-Cl, 3-Cl	1	CH3	H
2-Cl, 4-Cl	1	CH3	H
2-Cl, 5-Cl	1	CH3	H
2-Cl, 6-Cl	1	CH3	H
3-Cl, 4-Cl	1	CH3	H
3-Cl, 5-Cl	1	CH3	H
2-F, 3-Cl	1	CH3	H
2-F, 4-Cl	1	CH3	H
2-F, 5-Cl	1	CH3	H
2-F, 6-Cl	1	CH3	H
3-F, 2-Cl	1	CH3	H
3-F, 4-Cl	1	CH3	H
3-F, 5-Cl	1	CH3	H

【0050】

【化19】

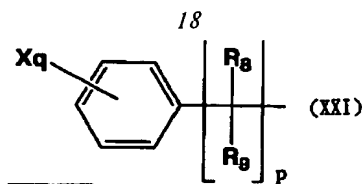
(10)



Xq	p	R8	R9
4-F, 2-Cl	1	CH3	H
4-F, 3-Cl	1	CH3	H
2-CH3, 3-F	1	CH3	H
2-CH3, 4-F	1	CH3	H
2-CH3, 5-F	1	CH3	H
2-CH3, 6-F	1	CH3	H
2-F, 3-CH3	1	CH3	H
3-CH3, 4-F	1	CH3	H
3-CH3, 5-F	1	CH3	H
3-F, 4-CH3	1	CH3	H
2-F, 4-CH3	1	CH3	H
H	1	CH3	CH3
2-CH3	1	CH3	CH3
3-CH3	1	CH3	CH3
4-CH3	1	CH3	CH3
2-OC2H5	1	CH3	CH3
3-OC2H5	1	CH3	CH3
4-OC2H5	1	CH3	CH3
2-(t-C4H9)	1	CH3	CH3
3-(t-C4H9)	1	CH3	CH3
4-(t-C4H9)	1	CH3	CH3
2-OCH3	1	CH3	CH3
3-OCH3	1	CH3	CH3
4-OCH3	1	CH3	CH3
2-OC2H5	1	CH3	CH3
3-OC2H5	1	CH3	CH3
4-OC2H5	1	CH3	CH3
2-OCH(OH)CH3	1	CH3	CH3
3-OCH(OH)CH3	1	CH3	CH3
4-OCH(OH)CH3	1	CH3	CH3
2-F	1	CH3	CH3
3-F	1	CH3	CH3
4-F	1	CH3	CH3
2-Cl	1	CH3	CH3
3-Cl	1	CH3	CH3
4-Cl	1	CH3	CH3
2-Br	1	CH3	CH3

【0051】

【化20】

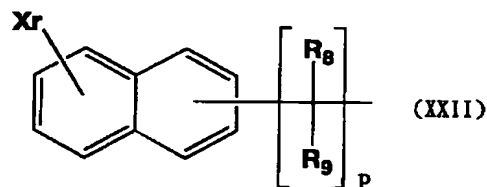


Xq	p	R8	R9
3-Br	1	CH3	CH3
4-Br	1	CH3	CH3
2-CH3, 3-CH3	1	CH3	CH3
2-CH3, 4-CH3	1	CH3	CH3
2-CH3, 5-CH3	1	CH3	CH3
2-CH3, 6-CH3	1	CH3	CH3
3-CH3, 4-CH3	1	CH3	CH3
3-CH3, 5-CH3	1	CH3	CH3
2-F, 3-F	1	CH3	CH3
2-F, 4-F	1	CH3	CH3
2-F, 5-F	1	CH3	CH3
2-F, 6-F	1	CH3	CH3
3-F, 4-F	1	CH3	CH3
3-F, 5-F	1	CH3	CH3
2-Cl, 3-Cl	1	CH3	CH3
2-Cl, 4-Cl	1	CH3	CH3
2-Cl, 5-Cl	1	CH3	CH3
2-Cl, 6-Cl	1	CH3	CH3
3-Cl, 4-Cl	1	CH3	CH3
3-Cl, 5-Cl	1	CH3	CH3
2-F, 3-Cl	1	CH3	CH3
2-F, 4-Cl	1	CH3	CH3
2-F, 5-Cl	1	CH3	CH3
2-F, 6-Cl	1	CH3	CH3
3-F, 2-Cl	1	CH3	CH3
3-F, 4-Cl	1	CH3	CH3
3-F, 5-Cl	1	CH3	CH3
4-F, 2-Cl	1	CH3	CH3
4-F, 3-Cl	1	CH3	CH3
2-CH3, 3-F	1	CH3	CH3
2-CH3, 4-F	1	CH3	CH3
2-CH3, 5-F	1	CH3	CH3
2-CH3, 6-F	1	CH3	CH3
2-F, 3-CH3	1	CH3	CH3
3-CH3, 4-F	1	CH3	CH3
3-CH3, 5-F	1	CH3	CH3
3-F, 4-CH3	1	CH3	CH3
2-F, 4-CH3	1	CH3	CH3

【0052】 (4) 一般式(XXI)で表されるR₁、R₁₀、R₁₁の好ましい基の例示：

【0053】

【化21】



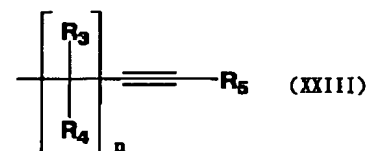
Xr	結合位置	p	R8	R9
H	1	0	-	-
H	1	1	H	H
H	1	1	CH3	H
H	1	1	CH3	CH3
H	2	0	-	-
H	2	1	H	H
H	2	1	CH3	H
H	2	1	CH3	CH3

【0054】 (5) 一般式(XXIII)で表されるR₂の好ましい基の例示：

【0055】

(11)

【化22】

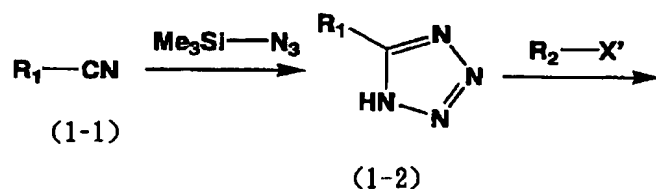


n	R3	R4	R5
0	-	-	H
0	-	-	CH ₃
0	-	-	C ₂ H ₅
0	-	-	C ₃ H ₇
0	-	-	CH(CH ₃) ₂
0	-	-	C(CH ₃) ₃
1	H	H	H
1	H	H	CH ₃
1	H	H	C ₂ H ₅
1	H	H	C ₃ H ₇
1	H	H	CH(CH ₃) ₂
1	H	H	C(CH ₃) ₃
1	CH ₃	H	H
1	CH ₃	H	CH ₃
1	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1	CH ₃	H	C ₃ H ₇
1	CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂
1	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃
1	CH ₃	CH ₃	H
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
1	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇
1	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂
1	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃
2	H	H	H
2	H	H	CH ₃
2	H	H	C ₂ H ₅
2	H	H	C ₃ H ₇
2	H	H	CH(CH ₃) ₂
2	H	H	C(CH ₃) ₃
3	H	H	H
3	H	H	CH ₃
3	H	H	C ₂ H ₅
3	H	H	C ₃ H ₇
3	H	H	CH(CH ₃) ₂
3	H	H	C(CH ₃) ₃

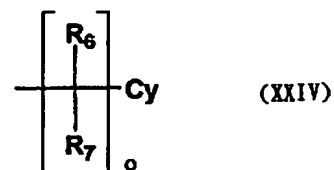
【0056】(6) 一般式(XXIV)で表されるR₂の好ましい基の例示:

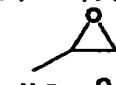
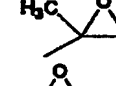
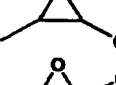

【0057】

【化23】



20

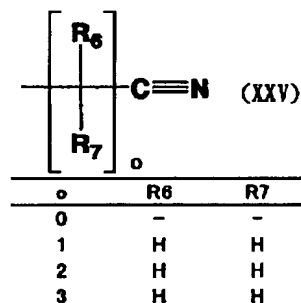


o	R6	R7	Cy
0	-	-	シクロプロピル
0	-	-	シクロブチル
0	-	-	シクロペンチル
0	-	-	シクロヘキシル
1	H	H	
1	H	H	
1	H	H	
1	H	H	
1	H	H	シクロプロピル
1	H	H	シクロブチル
1	H	H	シクロペンチル
1	H	H	シクロヘキシル

【0058】(7) 一般式(XXV)で表されるR₂の好ましい基の例示:

【0059】

【化24】

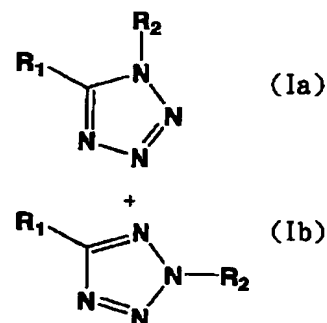


【0060】一般式(I)で示される5-置換テトラゾール誘導体は、例えば下記反応工程式1によって製造できるが、これらの方法に限定されるものではない。

<反応工程式1>

【0061】

【化25】



(12)

21

【0062】〔式中 R_1 及び R_2 は前記に同じ。 X' はハロゲン原子等の脱離基を示す。〕

5-置換テトラゾール誘導体の原料となる5-置換テトラゾール(1-2)は、J. Org. Chem. 1993, 58, 4139-4141に記載の方法などにより、ニトリル類から合成することができる。

【0063】5-置換テトラゾール(1-2)を溶媒中炭酸カリウム等の塩基の存在下に R_2-X' と反応させることにより、Hetが(XI)または(XII)である本発明の5-置換テトラゾール誘導体(1a)、(1b)の混合物を得ることが10
できる。該誘導体(1a)及び(1b)は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離することができ、各々純粋

22

な誘導体(1a)及び(1b)を得ることができる。

【0064】反応は5-置換テトラゾール(1-2) 1モルに対し、塩基を1~2モル、 R_2-X' を1モル程度用い、室温~溶媒の沸点程度の温度下に1~24時間反応させることにより、有利に進行する。

【0065】一般式(I)で示される、1,3,4-オキサジアゾール類及び1-置換テトラゾール類は、例えば下記反応工程式2によって製造できるが、これらの方法に限定されるものではない。

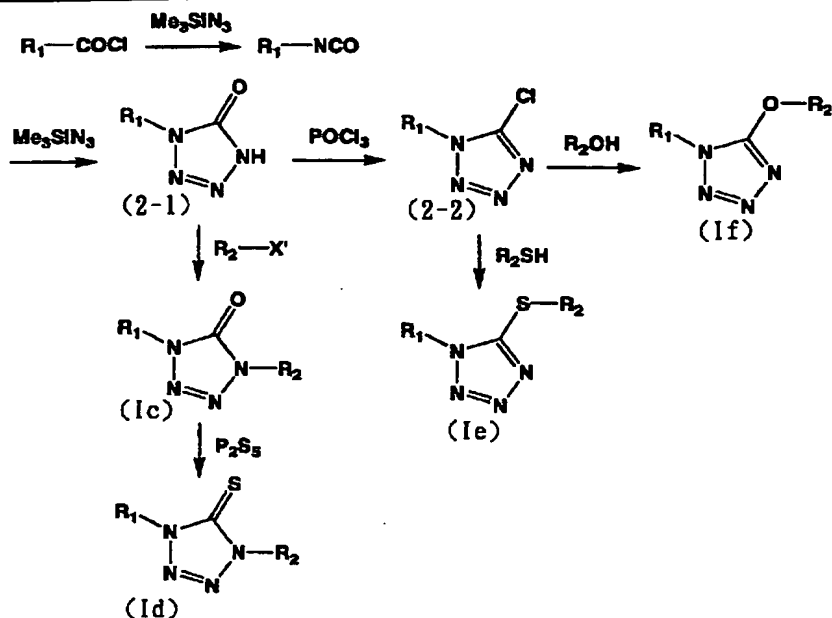
＜反応工程式2＞

【0066】

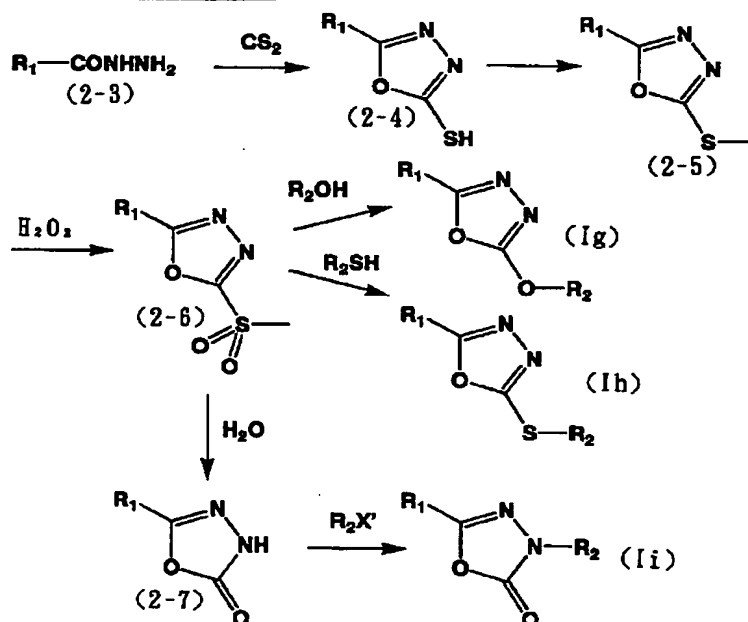
【化26】

(13)

23
1-置換テトラゾール類



1,3,4-オキサジアゾール類



【0067】 1-置換テトラゾール類
1,3,4-オキサジアゾール類

[式中R₁、X'及びR₂は前記に同じ。] 一般式(I)で示される、1-置換テトラゾリノン類は、1モルの酸塩化物(酸クロライド)と2モル〜過剰量のトリメチルシリルアジドとを、溶媒の非存在下又は不活性溶媒の希釈下に室温〜還流温度で1〜48時間反応させて1-置換テトラゾリノン(2-1)を得、次に、1-置換テトラゾリノン(2-1)を塩基の存在下にR₂-X'と反応させて、Hetが(XIII)である本発明の化合物(Ic)を得ることができる。Hetが(XVI)である本発明の化合物(Id)は、本発明

40 の化合物(Ic)を五硫化リンと反応させることにより得られる。また、Hetが(VIII)ないし(XVII)である本発明の化合物(Id)、(If)は、常法に従い1-置換テトラゾリノンをオキシ塩化リン(POCl₃)と反応させて塩素化体(2-2)を得(R. Stolle et al., J. Prakt. Chem., [2], 134, 282(1932)参照)、次いで塩基の存在下にR₂-OHまたはR₂-SHと反応させることにより、各々得ることができる。

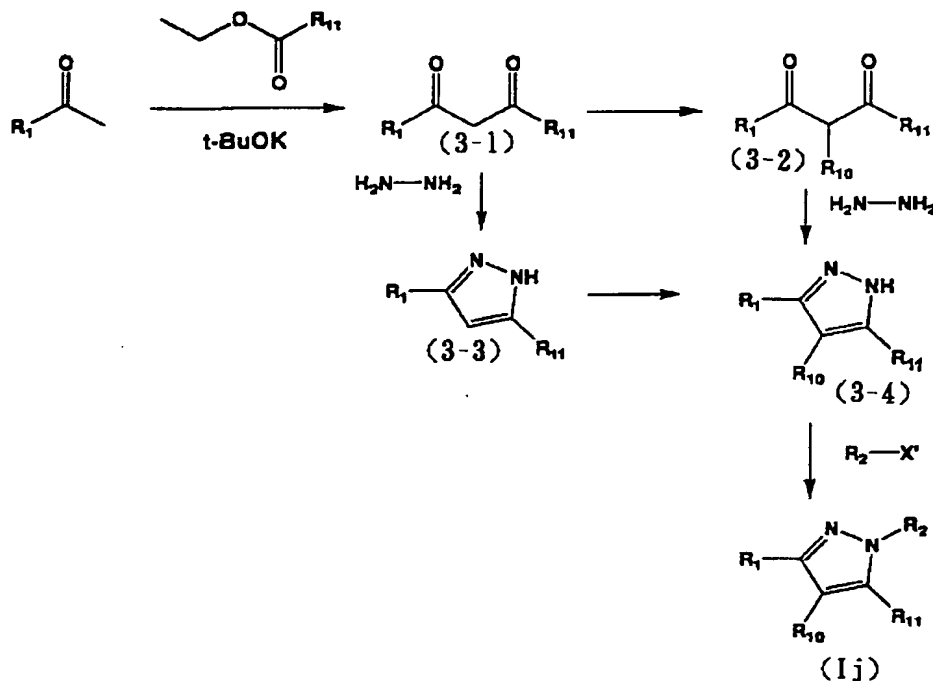
【0068】 1,3,4-オキサジアゾール類は、例えば以下のようにして合成される。

50 【0069】 1モルのヒドラジド(2-3)を1モル〜過剰

(14)

25

量の塩基の存在下に1モル～過剰量の二硫化炭素を適当な溶媒中で室温～還流温度で1～12時間反応させることにより対応する5-置換-2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール(2-4)を得る。これをヨウ化メチルなどのメチル化剤でメチル化してメチル化体(2-5)に導いた後、過酸化水素等の酸化剤でスルホン体とし、これを塩基の存在下に R_2-OH または R_2-SH と反応させることにより、Hetが(VI)、(XV)基である本発明化合物(Ig)、(Ih)を得ることができる。Hetが(IX)基である本発明化合物(Ii)は、前記スルホン体を OH^- (例えば * 10



【0072】[式中 R_1 、 R_2 、 R_{10} 、 R_{11} 及び X' は前記に同じ。]

ケトン(1)を1モル～過剰量の塩基の存在下にエステルと反応させてジケトン(3-1)とする。これは導入する置換基によって、先ずジケトン(3-1)に R_{10} を導入して化合物(3-2)に導き、ヒドラジンで環化するか、あるいは、ヒドラジンで環化して化合物(3-3)に導いた後、ピラゾール環に R_{10} を導入して、化合物(3-4)を得ることができる。環化反応は、エタノールなどの適当な溶媒中、1当量から過剰量のヒドラジンを室温～還流温度で30分～24時間反応させることにより得られる。これを炭酸カリ※

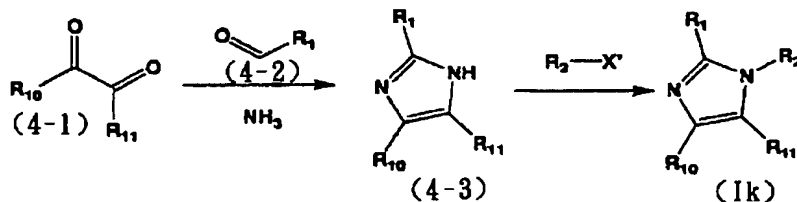
※リウムなどの塩基の存在下、適当な溶媒中で R_2-X' と反応させて、本発明化合物(Ij)を得ることができる。

【0073】一般式(I)の"Het"が式(XIX)で表される基である本発明化合物は、以下の<反応工程式4>に従い、例えばB.Radziszewski, Ber., 15, 1493, 2706(1882)に記載の方法によりイミダゾール環を合成した後、窒素上を R_2 化することにより製造することができる。

<反応工程式4>

【0074】

【化28】



【0075】[式中 R_1 、 R_2 、 R_{10} 、 R_{11} 及び X' は前記に同じ。]

B.Radziszewski, Ber., 15, 1493, 2706(1882)に記載の

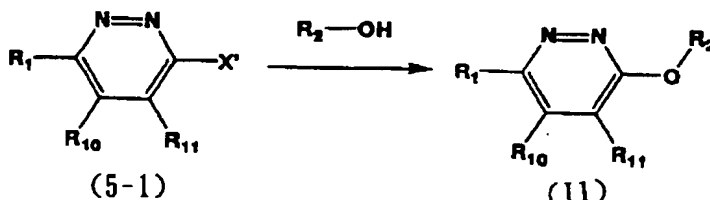
方法によってジケトン(4-1)とアルデヒド(4-2)とアンモニアを用いて合成したイミダゾール化合物(4-3)と、1～2当量の R_2-X' 及び炭酸カリウム等の塩基存在

(15)

27

下、たとえばN,N-ジメチルホルムアミド中で室温～100℃で1～48時間反応させることにより、本発明化合物(1k)を得ることができる。

【0076】一般式(I)の“Het”が式(XX)で表される基である化合物は、以下の<反応工程式5>に従



【0078】[式中R₁、R₂、R₁₀及びR₁₁は前記に同じ。]

一般式(11)で表される本発明化合物は、既知の方法によって得られたピリダジン中間体(5-1)と1当量～過剰量のR₂-OHで表されるアルコールとをテトラヒドロフラン等の溶媒中、カリウムt-ブトキシドなどの塩基※

*い、既知の方法により得られるピリダジン中間体と対応するアルコールとを縮合して製造することができる。

<反応工程式5>

【0077】

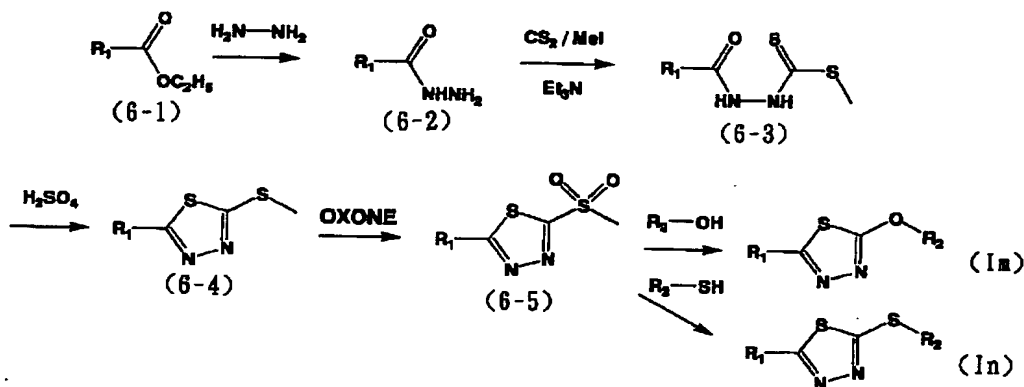
【化29】

※の存在下、室温～還流温度において1～24時間反応させることにより、得ることができる。

<反応工程式6>

【0079】

【化30】



【0080】[式中、R₁、R₂、R₁₀及びR₁₁は前記に同じ。]

エステル(6-1)とヒドラジンの反応によって得られるヒドラジド(6-2)を、1当量～過剰量のトリエチルアミン等の塩基の存在下に、1～2当量の二硫化炭素とヨウ化メチルを順次反応させて、ジチオカルバメート(6-3)を得る。これを濃硫酸中、室温～100℃で30分～12時間反応させることにより環化して化合物(6-4)に導いた後、OXONE(登録商標)でスルホン(6-5)とし、該スルホンと1当量～過剰量のR₂-OHまたはR₂-SHで表されるアルコールまたはメルカプタンとをテトラヒドロフラン等の溶媒中、カリウムt-ブトキシドなどの塩基の存在下、室温～還流温度において1～24時間反応させることにより、Hetが(X)、(XIV)である本発明化合物(1m)、(1n)を得ることができる。

【0081】上記以外のベンズヘテロ環又は含窒素5員ヘテロ環に、-O-R₂または-S-R₂の形式でR₂を有する本発明の化合物は、(1)-O-R₂または-S-R₂の対応位置がハロゲン化されたベンズヘテロ環又は含窒素5員ヘテロ環化合物とR₂OHまたはR₂SHを塩基の存在下に反応させるか、(2)-O-R₂の対応位置に置換スルホニル基等の脱離基を有するベンズヘテ

ロ環又は含窒素5員ヘテロ環化合物とR₂OHを塩基の存在下に反応させるか、(3)-S-R₂の対応位置にSH基を有するベンズヘテロ環又は含窒素5員ヘテロ環化合物とR₂X'(X'はハロゲン等の脱離基を示す)を反応させることにより、一般式(I)で表される本発明の含窒素ヘテロ環化合物を得ることができる。

【0082】本願発明化合物は、有害生物防除剤の有効成分として、特に農園芸用有害生物防除剤として有用である。防除される有害生物としては、植物病原菌、昆虫類、ダニ類、線虫類などが例示される。農園芸用殺菌剤としては、稲いもち病、稲紋枯病、キュウリ炭そ病、キュウリうどんこ病、キュウリべと病、トマト疫病、トマト輪紋病、柑橘類の黒点病、柑橘類のみどりかび病、ナシ黒星病、リンゴ斑点落葉病、ブドウべと病、各種の灰色かび病、菌核病、さび病などの病害及びフザリウム属菌、ピシウム属菌、リゾクトニア属菌、パーティシリウム属菌、プラズモディオホーラ属菌、アファノマイセス属菌などの植物病原菌によって引き起こされる土壌病害に対し優れた防除効果を示す。さらに農園芸上有害な昆虫類、ダニ類、線虫類、例えばウンカ、コナガ、ツマグロヨコバイ、アズキゾウムシ、ハスモンヨトウ、モモアカアブラムシなどの昆虫類、ナミハダニ、ニセナミハダ

(16)

29

二、ミカンハダニなどのダニ類などに対して優れた防除効果を示す。本願発明化合物は、必要に応じて他の農薬、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、抗ウイルス剤、誘引剤、除草剤、植物生長調整剤などと混用、併用することができ、この場合には、一層優れた効果を示すことがある。

【0083】また本発明化合物はヒト、家畜等に対して無害であり、魚毒性も低いので安全性に優れ、残留毒性の問題も無い。

【0084】本発明の有害生物防除剤は前記一般式

(I) の含窒素ヘテロ環化合物およびその塩を有効成分として含有している。本発明の前記化合物を有害生物防除剤として用いる場合には、担体もしくは希釈剤、添加剤及び補助剤等と公知の手法で混合して、通常農薬として用いられる製剤形態、例えば粉剤、粒剤、水和剤、乳剤、水溶剤、フロアブル剤等に調製して使用される。また他の農薬、例えば殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤等、肥料及び土壌改良材等と混合又は併用して使用することができる。

【0085】製剤の調製に際して用いられる担体もしくは希釈剤としては、例えばカオリナイト群、モンモリロナイト群、あるいはポリゴロスカイト群で代表されるクレイ群、詳しくはパイロフィライト、アタパルジャイト、セピオライト、カオリナイト、ベントナイト、バーミキュライト、雲母、タルク等；石膏、炭酸カルシウム、ドロマイト、ケイソウ土、マグネシウム石灰、リン灰石、ゼオライト、無水珪酸、合成珪酸カルシウム等のその他無機物質；大豆粉、タバコ粉、クルミ粉、小麦粉、木粉、澱粉、結晶セルロース等の植物性有機物質；クマロン樹脂、石油樹脂、アルキッド樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアルキレングリコール、ケトン樹脂、エステルガム、コーパルガム、ダンマルガム等の合成又は天然の高分子化合物；カルナウバロウ、蜜蝋等のワックス類あるいは尿素等が例示できる。

【0086】適当な液体担体としては、例えばケロシン、鉱油、スピンドル油、ホワイトオイル等のパラフィン系またはナフテン系の炭化水素；キシレン、エチルベンゼン、クメン、メチルナフタリン等の芳香族炭化水素；トリクロロエチレン、モノクロロベンゼン、オルトクロロトルエン等の塩素化炭化水素；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、イソホロン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸アミル、エチレングリコールアセテート、ジエチレングリコールアセテート、マレイン酸ジブチル、コハク酸ジエチル等のエステル類；メタノール、n-ヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類；エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブチル

30

エーテル等のエーテルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒あるいは水等があげられる。

【0087】その他に本発明の化合物の乳化、分散、湿潤、展着、拡張、結合、崩壊性調節、有効成分安定化、流動性改良、防錆、凍結防止等の目的で界面活性剤その他の補助剤を使用することもできる。

【0088】使用する界面活性剤の例としては、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性及び両性イオン性の何れも使用しうが、通常は非イオン性および／または陰イオン性のものが使用される。適当な非イオン性界面活性剤としては、例えばラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールにエチレンオキシドを重合付加させた化合物；イソオクチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノールにエチレンオキシドを重合付加させた化合物；ブチルナフトール、オクチルナフトール等のアルキルナフトールにエチレンオキシドを重合付加させた化合物；パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸にエチレンオキシドを重合付加させた化合物；ソルビタン等の多価アルコールの高級脂肪酸エステルおよびそれにエチレンオキシドを重合付加させた化合物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドをブロック重合付加させた化合物等があげられる。

【0089】適当な陰イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイルアルコール硫酸エステルアミン塩等のアルキル硫酸エステル塩、スルホコハク酸ジオクチルエステルナトリウム、2-エチルヘキセンスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、メチレンビスナフタレンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアリールスルホン酸塩等があげられる。

【0090】上記の担体及び種々の補助剤は製剤の剤型、適用場面等を考慮して、目的に応じてそれぞれ単独あるいは組み合わせで適宜使用される。

【0091】このようにして得られた各種剤型における本発明化合物有効成分含有率は製剤型により種々変化するものであるが、通常0.1～99重量%が適当であり、好ましくは1～80重量%が最も適当である。

【0092】水和剤の場合は、例えば有効成分化合物を通常5～90%含有し、残部は固体担体、分散湿潤剤であって必要に応じて保護コロイド剤、消泡剤等が加えられる。

【0093】粒剤の場合は、例えば有効成分化合物通常1～35%含有し、残部は固体担体および界面活性剤等である。有効成分化合物は固体担体と均一に混合されているか、あるいは固体担体の表面に均一に固着または吸着されており、粒径は約0.2乃至1.5mmである。

【0094】乳剤の場合は、例えば、有効成分化合物を

(17)

31

通常5～30%含有しており、これに約5乃至20重量%の乳化剤が含まれ、残部は液体担体であり、必要に応じて、展着剤および防錆剤等が加えられる。

【0095】フロアブル剤の場合は、例えば有効成分化合物を通常5～50重量%含有しており、これに3乃至10重量%の分散湿潤剤が含まれ、残部は必要に応じて保護コロイド剤、防腐剤、消泡剤等が加えられる。

【0096】一般式(I)で表される本発明の含窒素ヘテロ環化合物は、前記一般式(I)の化合物のまま、あるいは上述した様な任意の製剤形態で有害生物防除剤として使用することができる。

【0097】本発明の化合物および有害生物防除剤の施用量は一般式(I)で表わされる化合物量(有効成分 * 量)として1ha当たり、1～10000g程度、好ましくは10～5000g程度である。典型的な施用濃度は0.1～1000ppm、好ましくは0.1～500ppmである。またその施用量は、目的とする有害生物の種類、生育段階、施用場所、施用時期、天候等によって適宜に選択変更できる。

32

【0098】次に本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

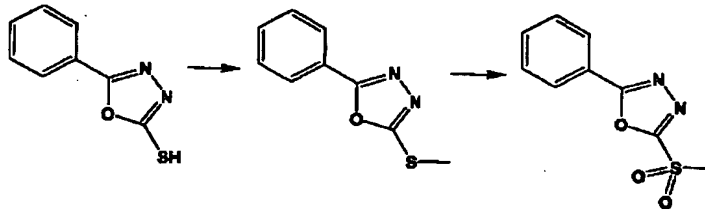
【0099】

【実施例】合成例1

2-メチルチオ-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾールの合成

【0100】

【化31】

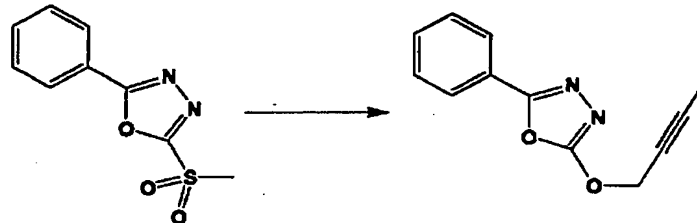


【0101】5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-チオール1.78g、ヨウ化メチル1.50gを30mlのTHFに溶解し、氷冷下トリエチルアミン1.20gを攪拌しながら加えた。室温で2時間攪拌後析出した塩を濾別し、濾液を濃縮した。次にこの残渣に酢酸30mlを加えて溶解し、タングステン酸ナトリウム0.20gを加えて、攪拌下に室温で30%過酸化水素水2.0gを加えた。2時間後、50mlの水とジクロロメタンを加えて有機層を分離し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)により精製して2-メタンスルホニル-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール1.50gを得た。

合成例2
2-(2-ブチニルオキシ)-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾールの合成

【0102】

【化32】



【0103】合成例1で得られた2-メタンスルホニル-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール0.46g、2-ブテン-1-オール0.20gを20mlのTHFに溶解し、氷冷攪拌下、t-ブトキシカリウム0.25gを少量ずつ加えた。さらに室温で3時間攪拌後、減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン)により精製して2-(2-ブチニルオキシ)-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール0.35gを結晶で得た(融点92-93

℃)。¹H NMR (60MHz, CDCl₃) δ 8.05-7.75 (m, 2H), 7.60-7.25 (m, 3H), 5.05 (q, 2H), 1.88 (t, 3H)

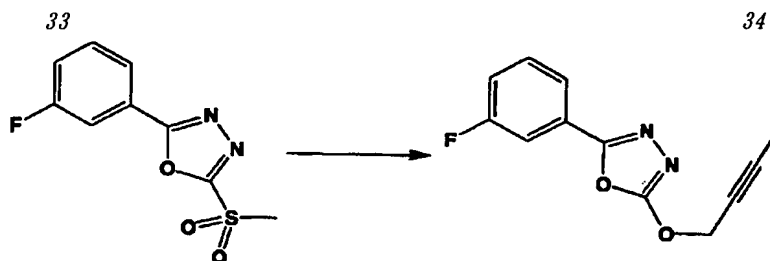
40 合成例3

2-(2-ブチニルオキシ)-5-(3-フルオロフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールの合成

【0104】

【化33】

(18)



【0105】合成例1と同様にして得られた2-メタン
スルホニル-5-(3-フルオロフェニル)-1,3,
4-オキサジアゾール0.48g、2-ブテン-1-オール0.20gを20mlのTHFに溶解し、氷冷攪拌
下、t-ブトキシカリウム0.25gを少量づつ加え
た。さらに室温で3時間攪拌後、減圧下で濃縮し、残渣
をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン）に
より精製して2-(2-ブチニルオキシ)-5-(3-
フルオロフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール *

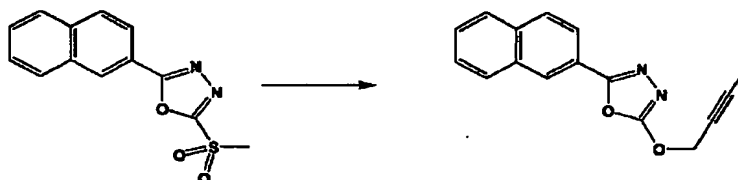
* 0.40gを結晶で得た。 $^1\text{H NMR}$ (60MHz,
CDCl₃) δ 7.80-6.88 (m, 4H), 5.
05 (q, 2H), 1.88 (t, 3H)

合成例4

2-(2-ブチニルオキシ)-5-(3-フルオロフェ
ニル)-1,3,4-オキサジアゾールの合成

【0106】

【化34】



【0107】合成例1と同様にして得られた2-メタン
スルホニル-5-(2-ナフチル)-1,3,4-オキ
サジアゾール0.55g、2-ブテン-1-オール0.
20gを20mlのTHFに溶解し、氷冷攪拌下、t-
ブトキシカリウム0.25gを少量づつ加えた。さらに
室温で3時間攪拌後、減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲ
ルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン）により精製し
て2-(2-ブチニルオキシ)-5-(2-ナフチル)
-1,3,4-オキサジアゾール 0.45gを結晶で
得た（融点125-125.5℃）。 $^1\text{H NMR}$ (6 ※

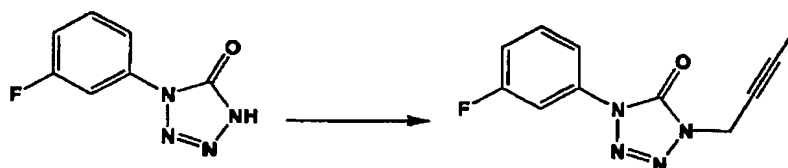
※ 0MHz, CDCl₃) δ 8.32 (m, 1H), 8.
02-7.64 (m, 4H), 7.63-7.30
(m, 2H), 5.07 (q, 2H), 1.88 (t,
3H)

合成例5

1-(3-フルオロフェニル)-4-(2-ブチニル)
-5(4H)-テトラゾリノンの合成

【0108】

【化35】



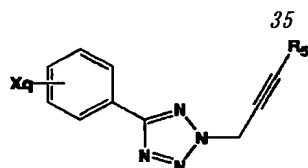
【0109】3-フルオロベンゾイルクロライドとトリ
メチルシリルアジドの反応によって得られた1-(3-
フルオロフェニル)-5(4H)-テトラゾリノン0.
36gと1-ブロモ-2-ブチン 0.30g、炭酸カ
リウム0.30g、触媒量のヨウ化カリウムを20ml
のアセトン中で攪拌下に3時間加熱還流した。冷却後固
形物を濾別し、濾液を濃縮乾固し、残渣をヘキサン-エ
ーテルから再結晶すると1-(3-フルオロフェニル)
-4-(2-ブチニル)-5(4H)-テトラゾリノン
0.22gが得られた。 $^1\text{H NMR}$ (60MHz, C
DCl₃) δ 7.86-6.80 (m, 4H), 4.7
2 (q, 2H), 1.83 (t, 3H) 上記以外の合成

化合物および物性値を以下の表1～表15に示す。

【0110】

【表1】

(19)

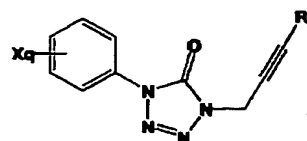


化合物番号	Xq	R5	性状(融点℃)
1-1	H	H	油状
1-2	H	CH3	油状
1-3	2-CH3	CH3	油状
1-4	3-F	CH3	57-57.5
1-5	H	C2H5	油状
1-6	2-Cl	CH3	油状
1-7	3-Cl	CH3	51.5-52
1-8	4-Cl	CH3	79-80
1-9	2-F	CH3	油状
1-10	4-F	CH3	53-54
1-11	3-CF3	CH3	油状
1-12	4-(t-C4H9)	CH3	油状
1-13	2, 6-F2	CH3	油状
1-14	3, 4-(OCH3)2	CH3	122-122.5
1-15	2-CF3	CH3	油状
1-16	4-CF3	CH3	84-84.5

36

【0111】

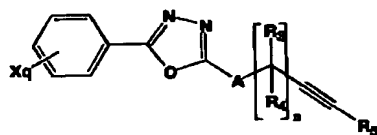
【表2】



化合物番号	Xq	R5	性状(融点℃)
2-1	3-F	H	-
2-2	3-F	CH3	NMR(実施例中)
2-3	H	H	88-89
2-4	H	CH3	105-106
2-5	2-F	CH3	油状
2-6	4-F	CH3	111.5-112

【0112】

【表3】

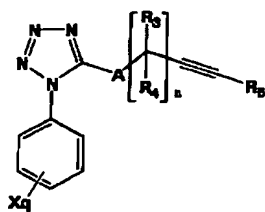


化合物番号	Xq	A	n	R3	R4	R5	性状(融点℃)
3-1	H	O	1	H	H	CH3	92-93
3-2	3-F	O	1	H	H	CH3	NMR(実施例中)
3-3	H	O	1	H	H	C2H5	67-68
3-4	H	O	1	H	CH3	H	68-70
3-5	H	O	2	H	H	H	79-80
3-6	H	O	2	H	H	CH3	<50
3-7	H	O	3	H	H	H	85-88
3-8	4-(t-C4H9)	S	1	H	H	H	100-101
3-9	3-F	S	1	H	H	H	60-61
3-10	4-Cl	S	1	H	H	H	83.5-84
3-11	4-(t-C4H9)	S	1	H	H	CH3	82-83
3-12	3-F	S	1	H	H	CH3	79-80
3-13	4-Cl	S	1	H	H	CH3	111.5-112

【0113】

【表4】

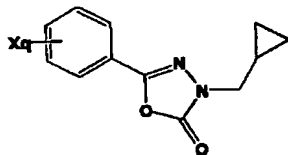
(20)



化合物番号	Xm	A	n	R3	R4	R5	性状(融点℃)
4-1	H	O	1	H	H	H	89-90
4-2	H	O	1	H	H	CH3	81-83
4-3	H	O	1	H	H	C2H5	油状
4-4	H	O	1	H	CH3	H	66.5-67
4-5	H	O	2	H	H	H	55-58
4-6	H	O	2	H	H	CH3	53-54
4-7	H	O	3	H	H	H	<50
4-8	3-F	O	1	H	H	CH3	69-70
4-9	3-F	O	1	H	H	C2H5	<50
4-10	2-F	O	1	H	H	CH3	107.5-108
4-11	2-F	O	1	H	H	C2H5	油状
4-12	4-F	O	1	H	H	CH3	66-66.5
4-13	4-F	O	1	H	H	C2H5	油状

【0114】

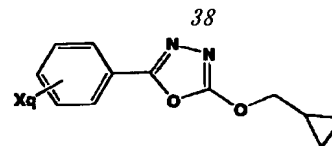
【表5】



化合物番号	Xq	性状(融点℃)
5-1	H	60.5-61
5-2	2-CH3	<50
5-3	4-(t-C4H9)	77.5-78
5-4	3-F	-

【0115】

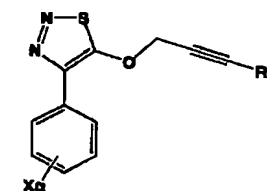
【表6】



化合物番号 6-1 Xq=H 融点 57-58℃

【0116】

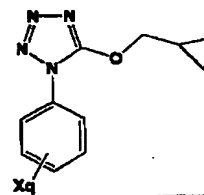
【表7】



化合物番号	Xq	R5	性状(融点℃)
7-1	H	CH3	64-66
7-2	4-tart-Bu	CH3	油状

【0117】

【表8】



化合物番号	Xq	性状(融点℃)
8-1	H	65-66
8-2	3-F	66-67
8-3	2-F	70-71

【0118】

【表9】

化合物番号	構造式	性状(融点℃)
9-1		60-60.5
9-2		-
9-3		-
9-4		59.5-60
9-5		125-125.5

【0119】

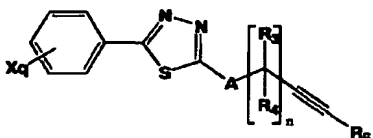
50 【表10】

(21)

化合物番号	構造式	性状(融点℃)
10-1		143-143.5
10-2		70-71

【0120】

【表11】

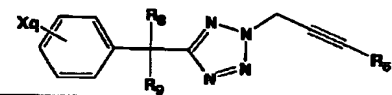


化合物番号	Xq	A	n	R3	R4	R5	性状(融点℃)
11-1	H	O	1	H	H	CH3	104-106
11-2	H	O	1	H	H	C2H5	油状
11-3	3-F	O	1	H	H	CH3	81-82
11-4	3-F	O	1	H	H	C2H5	65-66

10

【0121】

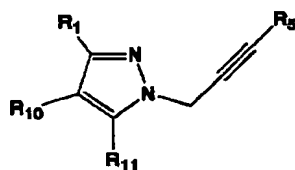
【表12】



化合物番号	Xq	R8	R9	R5	性状(融点℃)
12-1	H	H	H	H	油状
12-2	3-Cl	H	H	CH3	油状

【0122】

【表13】



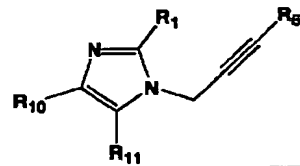
化合物番号	R1	R10	R11	R5	性状(融点℃)
13-1	7-ニル	H	CH3	CH3	油状
13-2	3-7ニル	H	CH3	CH3	油状
13-3	7-ニル	H	7-ニル	CH3	油状
13-4	7-ニル	H	7-ニル	CH3	油状
13-5	7-ニル	H	CF3	CH3	油状
13-6	2-7ニル	H	CF3	CH3	油状
13-7	4-7ニル	H	CH3	CH3	油状
13-8	3,4-7ニル	H	CH3	CH3	50-52
13-9	8,4-7ニル	H	CH3	CH3	油状
13-10	4-(7-ニル)7ニル	H	CH3	CH3	97-99
13-11	7-ニル	Cl	CH3	CH3	50-52
13-12	7-ニル	H	C2H5	CH3	油状
13-13	7-ニル	H	n-C3H7	CH3	油状
13-14	2-7ニル	H	CH3	CH3	油状
13-15	8-7ニル	H	CH3	CH3	油状
13-16	4-7ニル	H	CH3	CH3	63-65

【0123】

【表14】

(22)

41

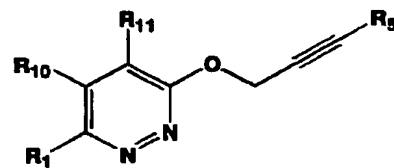


42

化合物番号	R1	R10	R11	R5	性状 (融点℃)
14-1	7xニル	H	H	CH3	油状
14-2	7xニル	CH3	H	CH3	油状
14-3	H	7xニル	H	CH3	油状

【0124】

* * 【表15】



化合物番号	R1	R10	R11	R5	性状 (融点℃)
15-1	Cl	H	H	CH3	50-51
15-2	7xニル	H	H	CH3	91-93
15-3	7xニル	H	H	C2H5	84-86

【0125】次に本発明の化合物を用いた製剤例を示す。

製剤例 1

本発明化合物 (I) 10部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物1部、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル0.5部、ホワイトカーボン0.5部、およびケイソウ土88部をよく粉碎混合して水和剤を得た。

製剤例 2

本発明化合物 (I) 20部、ホワイトカーボン20部、リグニンスルホン酸カルシウム3部、ポリオキシエチレンノニルフェノール2部およびクレー55部を粉碎混合機で均一に混合して水和剤を得た。

製剤例 3

本発明化合物 (I) 20部、ソルポール700HD乳化剤 (東邦化学工業株式会社製) 15部、シクロヘキサノン20部及びキシレン45部を混合溶解して乳剤を得た。

製剤例 4

本発明化合物 (I) 3部、ラウリル硫酸ナトリウム1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ベントナイト30部およびクレー64部に水15部を加え、混練機で混練した後、造粒機で造粒し、乾燥機で乾燥して粒剤を得た。

【0126】以下に試験例を示し本発明化合物 (I) の有用性を示す。

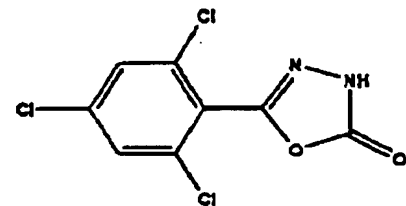
試験例 1 : コナガ殺卵、殺幼虫試験

コナガ雌成虫に産卵させた大根葉を寒天ゲルに置き、産下卵数を数えた後、500ppmに調製したサンプルの水和剤薬液をガラススプレーで散布した。処理5日後、未う化卵数と生存幼虫数を調べ、殺卵、殺幼虫率が100~90%のものを" A "、89~50%のものを" B "、49~25%のものを" C "、それ以下のものを" D "として判定した。結果を表16に示す。

【0127】なお、比較化合物は、下記式で示される特開平9-157259号の表1、化合物No. 1-11である。

【0128】

【化36】



【0129】特開平9-157259号の化合物No. 1-11

【0130】

【表16】

(23)

43

化合物番号	評価
1-1	A
2-1	A
2-3	A
3-9	A
4-1	A
5-4	A
6-1	A
8-1	A
比較化合物	D

【0131】試験例2：ナミハダニ殺卵試験
 インゲンマメの葉を寒天ゲルに置き、これにナミハダニの雌成虫を接種し、24時間産卵させ成虫を取り除いた。次いで、500ppmに調製したサンプルの水和剤薬液をガラススプレーで散布した。風乾後、25℃の照明付恒温器内に保った。処理7日後に卵のう化状況を調査し、殺卵率が100～90%のものを”A”、89～50%のものを”B”、49～25%のものを”C”、それ以下のものを”D”として判定した。なお、う化直後の死亡も殺卵と見なした。結果を表17に示す。なお、比較化合物は、試験例1と同じである。

【0132】

【表17】

化合物番号	評価
1-2	A
2-2	A
2-4	A
2-5	A
3-2	A
5-3	A
5-4	A
6-1	A
13-1	A
13-2	A
14-3	A
比較化合物	D

【0133】試験例3：ワタアブラムシ(Aphis gossypii)殺成虫試験
 ペトリ皿の寒天ゲル上に大根葉を置き、そこへワタアブラムシ無翅胎生雌虫を放ち、500ppmに調製したサンプルの水和剤薬液をガラススプレーで散布した。風乾

後、ふたをして20℃の照明付恒温器内に保った。放虫2日後に生死を判定し、前記試験例と同様に判定基準で死虫率を評価した。結果を結果を表18に示す。

【0134】

【表18】

44

化合物番号	評価
1-2	A
3-1	A
3-2	A
3-9	A
3-13	A
4-2	A
4-3	A
7-2	A
13-2	A
14-2	A
14-3	A
15-3	A
比較化合物	D

【0135】試験例4：トビイロウンカ(Nilaparvata lugens)殺成虫試験

イネ幼苗に、500ppmに調製したサンプルの水和剤薬液をガラススプレーで散布し、風乾後トビイロウンカ幼虫を接種した。成虫羽化後(約7日後)に個体数を調査し、前記試験例と同様にA～Dで判定した。結果を表19に示す。

【0136】

【表19】

化合物番号	評価
1-2	A
3-2	A
3-3	A
3-4	A
3-13	A
4-2	A
4-3	A
13-3	A
14-2	A
比較化合物	D

(24)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マ-ト' (参考)
A 0 1 N 43/78	1 0 1	A 0 1 N 43/78	1 0 1
43/824		C 0 7 D 253/08	
43/828		257/04	A
C 0 7 D 253/08			G
257/04			H
		263/58	
		271/10	
263/58		277/68	
271/10		285/06	
277/68		A 0 1 N 43/82	1 0 1 B
285/06			1 0 2
285/13		C 0 7 D 285/12	C
285/125			D

(72) 発明者 伴野 広太郎
 静岡県静岡市春日 2 丁目 12-25 株式会社
 トモノアグリカ内

F タ-ム (参考) 4C033 AE08 AE17
 4C036 AD05 AD16 AD17 AD19
 4C056 AA01 AB01 AB02 AC02 AC05
 AD03 AE02 BA02 BB04 BC02
 FA04 FB04 FB05 FC01 FC02
 4H011 AA01 AC01 AC04 BA01 BB09
 BB10 BC05 BC07 BC18 BC19
 BC20 DA02 DA15 DA16 DH03